

PCT/JP2004/009466

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.08.2004

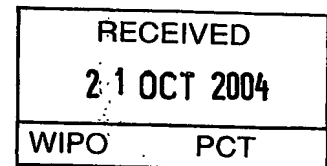
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 6 7 1 0 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 6 7 1 0 0]

出 願 人 旭有機材工業株式会社
Applicant(s):

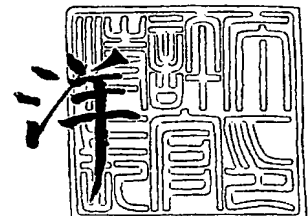


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 0 8 2 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 1043082
【提出日】 平成16年 3月10日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L101/00
C08L 61/34
C08L 61/04
C08G 14/073
C08K 3/22
C08K 7/00

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内
【氏名】 松本 泰宏

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭有機材工業株式会社 愛知工場内
【氏名】 稲富 茂樹

【特許出願人】
【識別番号】 000117102
【氏名又は名称】 旭有機材工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100111903
【弁理士】
【氏名又は名称】 永坂 友康

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【物件名】 委任状 1
【援用の表示】 平成 1 6 年 2 月 2 4 日提出の包括委任状

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

熱硬化性樹脂と平均粒子径（短径）が 100 nm 以下のペーマイトを含有する熱硬化性樹脂組成物であって、熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂とを 95/5～25/75（質量比）で併用することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

熱硬化性樹脂 100 質量部に対してペーマイトを 1～150 質量部配合することを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

ペーマイトの平均粒子径（短径）が 5～50 nm であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

ペーマイトのアスペクト比が 1～100 であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに充填材としてアルミナ系化合物を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱硬化性樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性と機械的強度に優れ、かつ作業性と成形性に優れた熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、フェノール樹脂組成物は、耐熱性や機械的強度、寸法安定性などに優れていることから電気電子部品や自動車用部品等に用いられている。こうした分野では、部品自体の発熱や高温雰囲気での使用によって性能が低下するという問題があり、材料の熱伝導率を高くすることが求められていた。

【0003】

こうした問題に対し、充填材としてシリカ粉末やアルミナ粉末等の熱伝導率の高い基材を用いた場合は、熱伝導率を高めるためにこれらの基材を多量に配合する必要がある、機械的強度が低下するという問題もあった（特許文献1）。

【0004】

また、従来樹脂組成物の機械的特性及び耐熱性を改善するために添加されていたガラス繊維をはじめとする繊維状フィラーは、成型時の流れ方向とそれに直行する方向とで得られた成型品の性質、特に線膨張係数に差が生ずる（異方性）という問題があったが、それらを解決するためにフィラーとして、外形サイズが $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ ($500 \text{ nm} \sim 1500 \text{ nm}$) であり、アスペクト比 $10 \sim 100$ であるペーマイトを用いること、およびその樹脂としてフェノール樹脂を用いることが知られている（特許文献2）。しかしながら、これらの組成物では熱伝導性、機械的強度、混練作業性、成形性が共に改善されているとは言えなかった。

【0005】

一方、材料の流動性が低下し混練作業性、成形性を損なうという問題もあったため、従来の一般的なフェノール樹脂に比べ硬化前の熔融粘度が低く流動性が優れているベンゾオキサジン樹脂を用い、材料の流動性を確保する試みがなされてきた（特許文献3、特許文献4）。しかしながら、ベンゾオキサジン樹脂を用いた場合には機械的強度が不十分であり、より優れた性能を有する樹脂組成物が求められていた。

【0006】

【特許文献1】特開2002-220507号公報

【特許文献2】特開2001-261976号公報

【特許文献3】特開平11-071498号公報

【特許文献4】特開2001-064480号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は以上の事情を背景としてなされたものであって、本発明の目的は、熱伝導性と機械的強度に優れ、かつ混練作業性、成形性が良い熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記課題を克服するために鋭意研究した結果、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂の混合樹脂に対して特定の粒子径を有するペーマイトを配合することによって、熱伝導性と機械的強度に優れ、かつ、混練作業性、成形性が良好な熱硬化性樹脂組成物が得られることを見出し、この知見をもとにしてさらに研究を重ね、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂とを質量比で95/5～25/75の範囲で併用し、平均粒子径が100nm以下のペーマイトを含有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂とを併用し、さらに特定の粒子径を有するペーマイトを配合することによって、高い機械的強度と熱伝導率を有するとともに作業性や成形性にも優れたものが得られるため、半導体封止材等の電気電子部品や自動車部品等の成形材料をはじめとして、機械部品や積層板、シート材料等の各種用途にも好適に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明においては、熱硬化性樹脂として、フェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂が質量比で95/5～25/75の範囲で用いられる。好ましくは90/10～30/70（質量比）である。フェノール樹脂がこの範囲より多くなると混練作業性が悪くなる傾向があり、この範囲より少なくなると機械的強度が低下する傾向がある。

【0012】

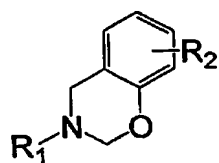
本発明に用いられるフェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂あるいはレゾール型フェノール樹脂が用いられ、これらはそれぞれ単独でもよく併用してもよい。なかでもノボラック型フェノール樹脂が好適に用いられ、この場合には硬化剤としてヘキサメチレンテトラミンがノボラック型フェノール樹脂100質量部に対して5～40質量部程度配合される。

【0013】

また、本発明に用いられるベンゾオキサジン樹脂は、分子内にジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂であって、例えば、以下の一般式（1）～（4）で表される化合物が挙げられる。

【0014】

【化1】

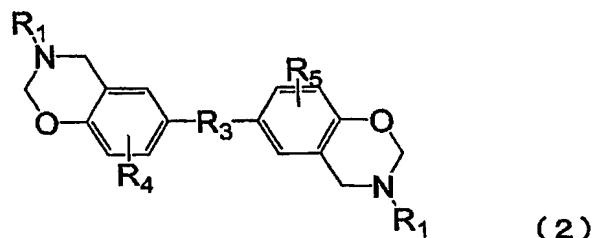


(1)

（式中、R₁はアルキル基、同じくアリール基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、または同じくアラルキル基を示す。R₂は水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルコキシ基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、同じくアラルキル基、もしくはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、アルキル（アリール）スルホニル基などが1置換、2置換、3置換、または4置換したものを示す。）

【0015】

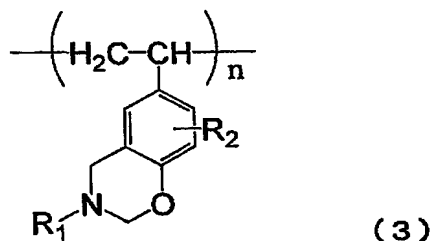
【化2】



(一般式(2)中、 R_1 は置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、または同じくアラルキル基を示す。 R_3 は単結合、または置換基を有していてもよいアルキレン基、同じくアリーレン基、同じくアルケニレン基、同じくアルキニレン基、同じくアラルキレン基、またはカルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、シリレン基、シロキサン基、メチレンエーテル基、エステル基、スルホニル基などを示す。 R_4 および R_5 は同一または異なって水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルコキシ基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、同じくアラルキル基、もしくはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、アルキル(アリール)スルホニル基などが1置換、2置換、または3置換したものを示す。)

【0016】

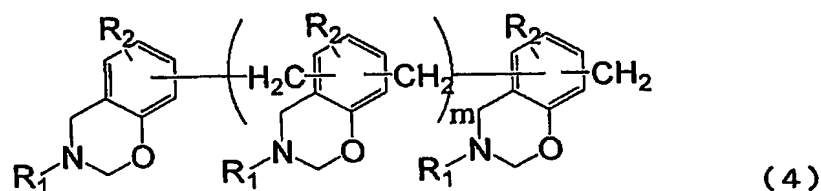
【化3】



(一般式(3)中、 R_1 は置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、または同じくアラルキル基を示す。 R_2 は水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルコキシ基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、同じくアラルキル基、もしくはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、アルキル(アリール)スルホニル基などを示す。 n は2~200の整数である。)

【0017】

【化 4】



(一般式 (4) 中、 R_1 は置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、または同じくアラルキル基を示す。 R_2 は水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルコキシ基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、同じくアラルキル基、もしくはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、水酸基、アルキル (アリール) スルホニル基などを示す。 m は 0 ~ 100 の整数である。)

【0018】

本発明においては、未硬化時流動性があり、硬化後の機械的物性に優れる上記一般式 (2) で示される化合物が特に好ましい。

【0019】

本発明において用いられるベーマイトは、一般式 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ で表される水酸化酸化アルミニウムを少なくとも 90% 以上含有した無機化合物である。本発明においては、ベーマイトの平均粒子径 (短径) が 100 nm 以下の微細なものが用いられ、好ましくは 1 ~ 100 nm、さらに好ましくは 5 ~ 50 nm、最も好ましくは 10 ~ 20 nm である。また、ベーマイトの形状は特に限定はされず、球状、板状、針状、円筒状、無定形など種々の形状のものが用いられるが、入手のしやすさや機械的強度の向上といった観点から針状もしくは円筒状のものが好ましく、さらに、アスペクト比 $\{ = \text{平均粒子径 (長径)} / \text{平均粒子径 (短径)} \}$ が 1 ~ 100 であることが好ましく、特に好ましくは 5 ~ 50 のものが用いられる。尚、本発明においては、このような短径が 100 nm 以下の微細なサイズを有するベーマイトを以下「ナノアルミナ」と呼ぶことにする。

【0020】

本発明におけるナノアルミナの配合量は、熱硬化性樹脂組成物の要求物性や用途に応じて適宜決められるが、熱硬化性樹脂 100 質量部に対して 1 ~ 150 質量部配合されることが好ましく、さらに好ましくは 5 ~ 100 質量部である。1 質量部より少ないと機械的強度が十分に発現されにくくなり、150 質量部より多くなると流動性が低下し混練や成形しにくくなる可能性がある。

【0021】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、さらに目的に応じて無機充填材や有機充填材など種々の充填材が配合される。

【0022】

無機充填材としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、シリカ、パーライト、シラスバルーン、けいそう土、アルミナ系化合物、珪酸カルシウム、タルク、ガラス繊維、炭素繊維、ホウ素繊維、炭化ケイ素繊維、チタン酸カリウム繊維などが挙げられる。また、有機充填材としては、木粉、合成粉、熱硬化性樹脂硬化物粉末、アラミド繊維、粉碎布、パルプ、ゴム、カシューダスト等が挙げられる。

【0023】

これらの中でも、本発明においてはアルミナ系化合物が好ましい。アルミナ系化合物としては、アルミナをはじめとして、カオリン、クレイ、マイカ、ホウ酸アルミニウム、パーミキュライト、スメクタイト等の Al_2O_3 成分を含有するものが挙げられ、アルミナ

が特に好ましい。

【0024】

これらの充填材の配合量は特に限定されないが、熱硬化性樹脂100質量部に対して10～600質量部を配合することが好ましく、さらに好ましくは100～500質量部である。

【0025】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、所望により従来の熱硬化性樹脂組成物において用いられている各種添加剤、たとえば、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛のような離型剤もしくは滑剤、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤、ヒンダードアミン系の光安定剤、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランやアミノプロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤、およびカーボンブラック等の着色剤などを添加することができる。

【0026】

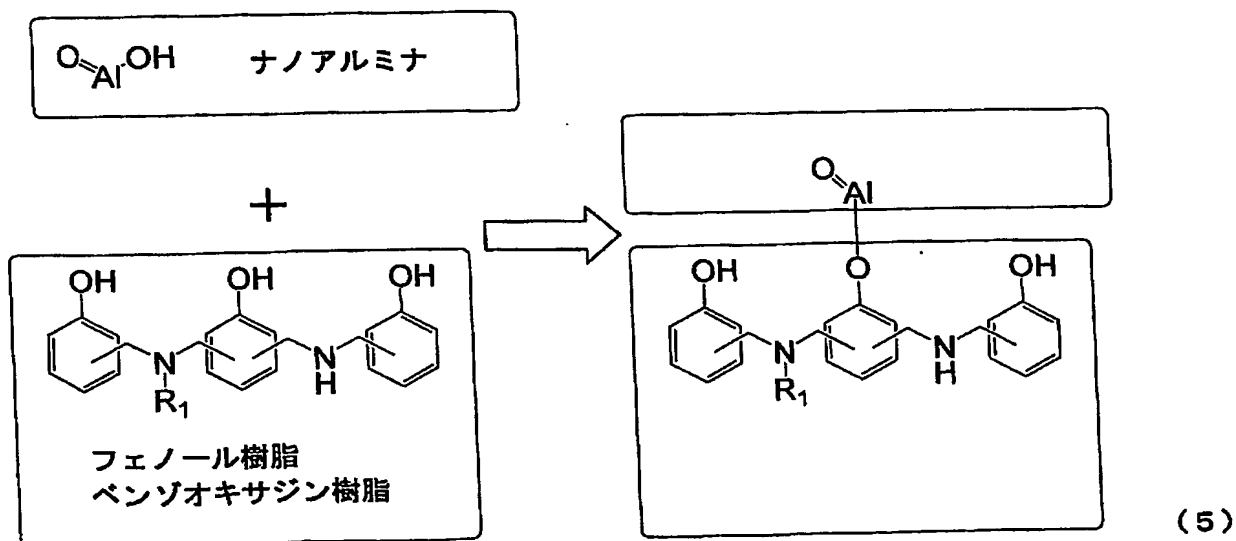
本発明の熱硬化性樹脂組成物は、フェノール樹脂、ベンゾオキサジン樹脂及びナノアルミナを所定量配合し、さらに目的に応じて充填材、添加剤等を配合したものを加圧ニーダー、二軸押出機、ヘンシェルミキサー、ミキシング熱ロール等で加熱混練した後、粉碎あるいはペレット化することによって製造することができる。また、あらかじめ溶融したフェノール樹脂にナノアルミナを添加するか、あるいはフェノール樹脂とナノアルミナを混合したものを溶融する方法によってナノアルミナを均一に分散させたあと、ベンゾオキサジン樹脂や充填材、添加剤等を配合し加熱混練してもよい。こうして得られた熱硬化性樹脂組成物は射出成形、圧縮成形、トランスファー成形などの各種の成形方法を用いて所望の成形品を製造することができる。

【0027】

本発明の熱硬化性樹脂組成物が優れた熱伝導性や機械的強度を発現する理由は定かではないが、下記一般式(5)で表させる反応が起きているためと推測される。

【0028】

【化5】



(一般式(5)中、 R_1 は置換基を有していてもよいアルキル基、同じくアリール基、同じくアルケニル基、同じくアルキニル基、または同じくアラルキル基を示す。)

【0029】

すなわち、フェノール樹脂、ベンゾオキサジン樹脂及びナノアルミナが加熱混練される

ことによって、ナノアルミナが樹脂組成物中に均一に分散され、さらにナノアルミナ表面の反応性が大きいいため一部のナノアルミナがフェノール樹脂のフェノール水酸基とベンゾオキサジン樹脂の開環反応によって生成するフェノール水酸基と化学結合することにより、本発明の樹脂組成物が優れた熱伝導性と機械的強度を有するものと思われる。一方、短径が100 nmより大きなペーマイトを用いた場合には、一部のペーマイトはフェノール樹脂のフェノール水酸基とベンゾオキサジン樹脂の開環反応によって生成するフェノール水酸基と化学結合するものの、反応性が低くナノアルミナの場合ほど化学結合していないのではないかと考えている。

【0030】

また、特にアルミナ系の無機充填材を配合した場合には、ナノアルミナとアルミナがカップリング剤的な相互作用を及ぼす状態になっており、フェノール樹脂とナノアルミナが強固に結びついているため、機械的強度に優れた樹脂組成物が得られると推測される。

【実施例】

【0031】

本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、得られた熱硬化性樹脂組成物の性能は以下に示す方法に従って評価した。

【0032】

(1) 熱伝導率

プローブ法によって測定した。

(2) 曲げ強度、曲げ弾性率

JIS K 6911 に準拠し、曲げ強度および曲げ弾性率を測定した。

(3) 混練作業性

熱硬化性樹脂組成物のミキシング熱ロール表面への付着の有無を目視で確認した。

(4) 成形性

得られた成形品のムラの有無を目視で確認した。

【0033】

実施例 1

フェノールノボラック樹脂（旭有機材工業（株）製、CP506FB）45質量部、ヘキサメチレンテトラミン5質量部、ベンゾオキサジン樹脂（四国化成工業（株）製、F-a型）50質量部、ペーマイト（サンゴパン社製、CAM9010、平均粒子径（短径）10 nm、平均粒子径（長径）90 nm、アスペクト比9）15質量部、アルミナ（日本軽金属（株）製、A-21、平均粒子径80 μ m）473質量部配合したものをミキシング熱ロールで混練後、粉碎して熱硬化性樹脂組成物を得た。

【0034】

得られた樹脂組成物を、金型温度180℃、硬化時間15分、型締め圧力3.5 tの成形条件で圧縮成形し、JIS 曲げ試験片（80×10×4 mm）を得た。

【0035】

さらに得られた試験片について180℃×4時間のアフターキュアを行い、熱伝導率、曲げ強度及び曲げ弾性率を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0036】

実施例 2～8

表1に示すような割合で配合した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物および試験片を得、性能を評価した。結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
配合(質量部)	ノボラック型フェノール樹脂	81	72	63	45	27	45	45
	ベンゾオキサジン樹脂	10	20	30	50	70	50	50
	ヘキサメチレンテトラミン	9	8	7	5	3	5	5
	ペーマイト (10mm×90mm)	30	30	30	30	30	6	15
	アルミナ	453	453	453	453	453	486	473
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1
	スチレン	171.5	171.9	164.8	174.6	156.7	153	180.2
性能	曲げ強度 (MPa)	37.5	37.5	38.3	40.1	38.1	41.6	41.2
	曲げ弾性率 (GPa)	0.81	0.92	0.96	0.8	0.72	0.81	0.82
	熱伝導率 (W/m·K)	○	○	○	○	○	○	○
	混練作業性	○	○	○	○	○	○	○
	成形性	○	○	○	○	○	○	○

【0038】

比較例1～5

表2に示すような割合で配合した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物および試験片を得、性能を評価した。結果を表2に示す。尚、比較例3では、ペーマイトとして河合石灰工業(株)製セラシールBMB {平均粒子径(短径)1 μ m、アスペクト比2}を用い、比較例5ではガラス繊維としてセントラル硝子(株)製チョップドストランドECS

03-167Sを用いた。

【0039】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配合(質量部)	ノボラック型フェノール樹脂	90	9	45	45	27
	ベンゾオキサジン樹脂	0	90	50	50	70
	ヘキサメチレンテトラミン	10	1	5	5	3
	ペーマイト(10nm×90nm)	30	30	—	—	—
	ペーマイト(1μm×2μm)	—	—	30	—	—
	アルミナ	453	453	453	494	—
	ガラス繊維	—	—	—	—	319
	ステアリン酸	1	1	1	1	1
性能	曲げ強度(MPa)	147.8	80	53	53.8	145.5
	曲げ弾性率(GPa)	34.5	29.4	27.2	23.6	17.5
	熱伝導率(W/m・K)	0.87	0.83	0.65	0.78	0.22
	混練作業性	×	○	○	○	○
	成形性	×	○	○	○	○

【0040】

実施例1と比較例1とを比較すると、実施例1ではベンゾオキサジン樹脂を10部添加していることにより混練作業性、成形性、機械的強度に優れた樹脂組成物であるが、比較例1では、ベンゾオキサジン樹脂を添加していないため、機械的強度は優れているが、混練作業性、成形性が困難な樹脂組成物である。

【0041】

実施例5と比較例2を比較すると、実施例5ではベンゾオキサジン樹脂を70部添加していることにより混練作業性、成形性、機械的強度に優れた樹脂組成物であるが、比較例5では、ベンゾオキサジン樹脂を90部添加していることにより混練作業性、成形性は優れているが、機械的強度に優れていない樹脂組成物である。

【0042】

実施例4と比較例3を比較すると、実施例4ではペーマイト(短径10nm)のペーマイトを用いることにより混練作業性、成形性、機械的強度に優れた樹脂組成物であるが、比較例3では、ペーマイト(短径1μm)を用いることにより混練作業性、成形性は優れているが、機械的強度に優れていない樹脂組成物である。

【0043】

実施例4と比較例4を比較すると、実施例4ではペーマイト(短径10nm)を用いることにより混練作業性、成形性、機械的強度に優れた樹脂組成物であるが、比較例4では、ペーマイトを用いていないことにより混練作業性、成形性は優れているが、機械的強度に優れていない樹脂組成物である。

【0044】

実施例5と比較例5を比較すると、実施例5ではアルミナ、ペーマイト(短径10nm)を用いることにより混練作業性、成形性、機械的強度、熱伝導率に優れた樹脂組成物であるが、比較例5では、ガラス繊維を用いることにより混練作業性、成形性、機械的強度に優れているが熱伝導率が優れていない樹脂組成物である。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明のフェノール樹脂組成物は、半導体封止材等の電気電子部品や自動車部品等の成形材料をはじめとして、機械部品や積層板、シート材料等の各種用途にも好適に用いられる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 熱伝導性と機械的強度に優れ、かつ混練作業性、成形性が良い熱硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 熱硬化性樹脂と平均粒子径（短径）が100 nm以下のペーマイトを含有する熱硬化性樹脂組成物であって、熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂とベンゾオキサジン樹脂とを95/5～25/75（質量比）で併用することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。別の形態として、熱硬化性樹脂100質量部に対してペーマイトを1～150質量部配合すること、ペーマイトの平均粒子径（短径）が5～50 nmであること、ペーマイトのアスペクト比が1～100であること、あるいはさらに充填材としてアルミナ系化合物を含有することを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 7 1 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 7 1 0 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮崎県延岡市中の瀬町 2 丁目 5 9 5 5 番地

氏 名

旭有機材工業株式会社